

PAT-NO: JP406210946A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06210946 A  
TITLE: MARKING COMPOSITION  
PUBN-DATE: August 2, 1994

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
HAYASHIBARA, SHOICHI  
KUDO, MASARU  
NIIMOTO, HARUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
NIPPON KAYAKU CO LTD N/A

APPL-NO: JP05020838

APPL-DATE: January 14, 1993

INT-CL (IPC): B41M005/136, B41M005/155

US-CL-CURRENT: 503/221

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a marking compsn. generating no background fog, developing a sharp black color and excellent in fastness by compounding a specific leuco dye and a developer with an ultraviolet curable resin.

CONSTITUTION: 5-50wt.% of a leuco dye represented by formula I (wherein R<SB>1</SB> and R<SB>2</SB> are a methyl group or an ethyl group, X is fluorine or chlorine and n is an integer of 0-2) and a developer are mixed with an ultraviolet curable resin using a three-roll stirring device to prepare a marking compsn. As a suitable example of the ultraviolet curable resin, there is a radical or cation polymerization type resin. As a concrete

example of the  
leuco dye represented by the formula I, there are  
3-diethylamino-7-0-fluoroanilinofluorane, 3-  
diethylamino-7-p-fluoroanilinofluorane and the like. As a concrete  
example of  
the developer, there are 4,4'-sufonyldiphenol, bis-(3-allyl-4-  
hydroxypheyl) and  
the like.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-210946

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/136 5/155		9221-2H 9221-2H	B 4 1 M 5/ 12	1 0 3 1 0 6

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-20838

(22)出願日 平成5年(1993)1月14日

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 林原 昌一

埼玉県与野市上落合1090

(72)発明者 工藤 勝

埼玉県大宮市北袋町2-336

(72)発明者 新本 昭樹

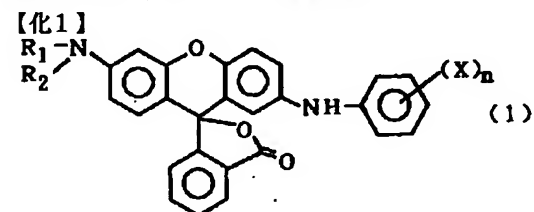
埼玉県与野市鈴谷7-8-2-906

(54)【発明の名称】 マーキング組成物

(57)【要約】

【目的】レーザー光線照射により鮮明な黒に発色し、且つ、堅牢度に優れたマーキング組成物を得ること。

【構成】紫外線硬化性樹脂、該紫外線硬化性樹脂に対して5～50重量%の式(1)で示されるロイコ染料及び顕色剤を含有するマーキング組成物

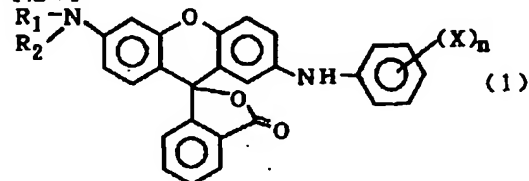


(式(1)中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はメチル基、又はエチル基を表し、Xはフッ素、又は塩素を表す。nは0～2の整数を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】紫外線硬化性樹脂、該紫外線硬化性樹脂に対して5～50重量%の式(1)で示されるロイコ染料及び顔色剤を必須成分として含有するマーキング組成物

## 【化1】



(式(1)中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はメチル基、又はエチル基を表し、Xはフッ素、又は塩素を表す。nは0～2の整数を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、成形された材料の表面にレーザー光線の照射により鮮明なマークを付与できる実質的に刻印部を鮮明な黒に発色させるためのマーキング組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、IC、抵抗体、コンデンサ、インダクター等の電子部品、リレー、スイッチ、コネクタ、印刷回路基板等の電気部品、電気製品のハウジング、自動車部品、機械部品、ケーブル、シート、包装シート、カード、ラベル、食品或は医薬品等の各種容器、容器類のキャップ等の表面へメーカー名、物品名、製造年月日、ロット番号等の文字や記号をマーキングするのにあたりマーキングインキを用いて印刷する方法で行われている。この方法は、インキによる印刷から乾燥に到る工程に長時間を要すること、微細部品へのマーキングの困難さ、印刷品質の維持、管理の煩雑さ、更には、コスト高等の問題があって、その合理化が望まれている。

【0003】最近マーキングを合理化するために、部品等の表面に直接レーザー光を照射し、表面の一部を熱分解或は蒸発により蝕刻してマーキングするレーザーマーキング方法が行われるようになった。しかしながらこのマーキング方法に於いては、マーキングされるべき部品の材質が種々あるため、材質によっては鮮明なマーキングが出来なかったり、或は着色した材料の場合、鮮明に発色し(マーキング)難いといった問題点を有している。

【0004】上記の問題点を解決するために、電子、電気部品、ハウジング、パッケージ等のマーキングを施すものの表面にレーザーマーキング可能な紫外線硬化型インキを塗布、硬化せしめた後レーザー光によりマーキングする方法が採られている。この方法は、短時間の工程で済み、且つ、微細部品へのマーキングが可能であり良好なマーキングが得られるという利点を有している。しかし、マーキングするものに依ってはマーキング後油が付

着したりするが、市販の紫外線硬化型レーザーマーキング用インキを用いた場合、得られたマークが消えてしまうという欠点を有している。更に、レーザーにより有色、特に黒色に発色するインキの場合、従来鉛等の重金属含有化合物を発色剤として用いて来たが、重金属による環境汚染の問題、マークが鮮明でないといった問題がある。環境汚染を生じる重金属を用いずに黒色に発色するものとして、感熱記録用材料として知られるロイコ染料と顔色剤を用いた系が考えられるが、紫外線硬化型インキに上記のロイコ染料と顔色剤を用いた系を応用した場合、ロイコ染料が紫外線硬化性樹脂に溶解するため発色する前に既に発色(地カブリと言う)してしまうという欠点を有している。

## 【0005】

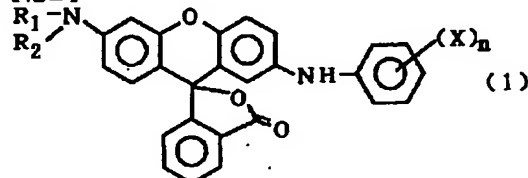
【発明が解決しようとする課題】紫外線硬化型インキを用いたレーザーマーキング法に於いて、ロイコ染料と顔色剤を用いた系でも地カブリが無く、鮮明な黒に発色し、且つ、堅牢度に優れたマーキング組成物が求められている。

## 20 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記した様な課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到ったものである。即ち、本発明は、紫外線硬化性樹脂、該紫外線硬化性樹脂に対して5～50重量%の式(1)で示されるロイコ染料及び顔色剤を必須成分として含有するマーキング組成物

## 【0007】

## 【化2】



【0008】(式(1)中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はメチル基、又はエチル基を表し、Xはフッ素、又は塩素を表す。nは0～2の整数を表す。)を提供する。

【0009】本発明のマーキング組成物につき詳細に説明する。本発明で用いられる紫外線硬化性樹脂としては紫外線で硬化しうる樹脂であればいずれでもよく、その例としてラジカル重合型又はカチオン重合型の樹脂が挙げられるが、そのうちラジカル重合型樹脂としては、各種アクリレートモノマー、オリゴマー類、及び、ポリエーテル系、不飽和ポリエステル系、エポキシ系、ウレタン系、ポリブタジエン系、ポリアセタール系、ポリエステル/ウレタン系の各種アクリレートモノマー、オリゴマー、又カチオン重合型樹脂としては、脂肪族系、脂環式、芳香族系の各種エポキシ樹脂が用いられるが、特に好ましいものは1価及び多価アルコール類のアクリレート、エポキシ樹脂系アクリレート、ウレタン系アクリ

レートモノマー及びそのオリゴマー類である。本発明のマーキング組成物に於いては硬化のために光開始剤の使用が好ましく、そのような開始剤としては、ラジカル重合型樹脂にはチオキサントン系、アントラキノ系、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系等の公知の光開始剤が、又、カチオン重合型樹脂には芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルフォニウム塩、メタロセン化合物等の公知の光開始剤が用いられる。これらの光開始剤は単独で用いても、或は2種以上を混合して用いても良い。又、硬化を行うに当たりカチオン重合型の樹脂を用いた場合、硬化を更に完全にするために80~170℃の範囲で、特に好ましくは100~150℃の範囲で加熱することが望ましい。加熱時間は、その温度により異なるが、通常5~30分の間である。

【0010】本発明で用いられる式(1)で表されるロイコ染料の例としては3-ジエチルアミノ-7-フルオロアニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-フルオロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-フルオロアニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-p-フルオロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ο-クロロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-クロロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-クロロ-ο-フルオロアニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-p-フルオロ-ο-クロロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-2', 4'-ジクロロアニリノフルオラン等が挙げられるが特に好ましいものは3-ジエチルアミノ-7-フルオロアニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-フルオロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ο-クロロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-クロロアニリノフルオランである。これらのフルオラン化合物は紫外線硬化性樹脂に対する溶解度が小さいため地カブリを生じにくい。その使用量は紫外線硬化性樹脂に対して、通常、5~50重量%、特に好ましくは7~45重量%である。5重量%以下では鮮明なマークが得られず、50重量%以上ではマークの鮮明性に差がなくコスト的に無駄である。

【0011】本発明で用いられる顕色剤の例としては4, 4'-スルフォニルジフェノール、ビス-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-スルフォニルジフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラプロモ-4, 4'-スルフォニルジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、ビス-(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス-(p-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン等のビスフェノール類、p-オクチルフェノール、p-フェニルフェノール、4-(4'-イソプロポキシフェニル)スルフォニルフェノ

ール等のモノフェノール類、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、5-ヒドロキシイソフタル酸ジエチル、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、サリチル酸、β-ヒドロキシナフタレンカルボン酸ベンジル等の芳香族カルボン酸誘導体及びカルボン酸に於いてはその多価金属塩が挙げられるが、特に好ましくはビスフェノール類である。顕色剤のロイコ染料に対する使用量は、ロイコ染料に対して30~300重量%であるが、50~200重量%が好ましい。

【0012】本発明のレーザーマーキング組成物には必要に応じてその他の添加剤等を加えることが出来る。使用しうるその他の添加剤の例としては、発色感度を上げるための増感剤の他、充填剤、着色剤、分散剤、流動調節剤、離型剤、難燃剤、滑剤、光安定剤、酸化防止剤等の紫外線硬化性樹脂のコーティングで用いられる材料が挙げられる。

【0013】増感剤としては例えばステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、ミツロウ、セラックロウなどの動物性ワックス類、カルナウバワックスなどの植物性ワックス類、モンタンワックスなどの鉱物性ワックス類、パラフィンワックス、石油ワックス、高級脂肪酸エステル類、塩素化パラフィン、合成パラフィン、アセト酢酸アニリド類、ジフェニルアミン類、カルバゾール類、脂肪酸アニリド類、ジメチルテレフタレート、ジフェニルフタレート等のカルボン酸エステル類、ベンゼンスルホン酸アニリド等のスルホン酸アミド類、p-トルエンスルホン酸フェノキシエチルエステル、ベンゼンスルホン酸フェニルエステルなどのスルホン酸エステル類、ビス-(4-アリルオキシフェニル)スルホン、ビス-(4-ベンチルフェニル)スルホン等のジフェニルスルホン類、1-ベンジルオキシナフタレン、2-ベンゾイルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、N-ステアリル尿素などの尿素誘導体、4-アセチルアセトフェノン、オクタデカン-2, 17-ジオン等のジケトン化合物が用いられる。

【0014】本発明で用いることの出来る充填剤としては、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、マイカ、珪酸カルシウム、クレー、タルク、硝子繊維、炭素繊維等の無機充填剤、及び、ポリエチレン、ポリアミド、エポキシ樹脂、グアナミン樹脂等の有機系充填剤が挙げられる。又、用いうる着色剤の例としてはカーボンブラック、フタロシアニン、アゾ、ジスアゾ、キナクリドン、アントラキノ、フラバントロン、ペリノン、ペリレン、ジオキサジン、縮合アゾ、アゾメチン又はメチン系の各種有機系色素、酸化チタン、硫酸鉛、酸化亜鉛、鉄黒、クロムエロー、ジンクエロー、クロムバーミリオン、ベンガラ、コバルト紫、群青、紺青、クロムグリーン、コバルトグリーン等の無機顔料が挙げられる。

【0015】本発明のマーキング組成物は、紫外線硬化性樹脂、ロイコ染料及び必要に応じて増感剤、充填剤、

着色剤、分散剤、流動調節剤、離型剤、難燃剤、滑剤、光安定剤、酸化防止剤等を3本ロール等の攪拌装置を使用して好ましくは15～30℃の温度で混合して調製された「ロイコ染料インキ」と紫外線硬化性樹脂、顕色剤及び必要に応じて増感剤、充填剤、着色剤、分散剤、流動調節剤、離型剤、難燃剤、滑剤、光安定剤、酸化防止剤等を3本ロール等の攪拌装置を使用して好ましくは5～30℃の温度で混合して調製された「顕色インキ」から成り、使用時に両者を均一に混合して使用に供される。

【0016】本発明のマーキング組成物を塗装すべき基材に塗布（通常硬化後の膜厚が10～100μmになるように塗布される）し、硬化した後、該塗装物の表面に炭酸ガスレーザー光、YAGレーザー光、エキシマレー\*

\* ザー光等を照射することにより鮮明なコントラストの黒色マーキングが得られる。レーザー光の照射量としては例えばパルス型炭酸ガスレーザーの場合0.5～6 J/cm<sup>2</sup>の照射量が採用される。本発明のマーキング組成物はシート、包装シート、カード、ラベル、食品、医療品等の各種容器、容器類のキャップ類等の表面にメーカー名、内容表示、製造年月日、ロットナンバー等を表示するのに用いられる。

【0017】

10 【実施例】実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例のみに限定されるものではない。実施例、参考例において「部」は重量部を意味する。

【0018】実施例1

「ロイコ染料インキ」

エポキシアクリレート (KAYARAD R-011 日本化薬製)	60部
トリアクリレート (KAYARAD TMPTA 日本化薬製)	40部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	3部
2, 4-ジエチルチオキサントン	0.3部
1, 4-ジメトキシベンゼン	0.3部
3, 3-ジエチルアミノ-7-フルオロアニリノフルオラン	30部
流動調節剤 (「モダフロー」、商品名、モンサントケミカル製)	1部

【0016】

「顕色インキ」

エポキシアクリレート (KAYARAD R-011 日本化薬製)	60部
トリアクリレート (KAYARAD TMPTA 日本化薬製)	40部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	3部
2, 4-ジエチルチオキサントン	0.3部
1, 4-ジメトキシベンゼン	0.3部
ビス- (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン	30部
流動調節剤 (「モダフロー」)	1部

【0019】上記配合のアクリレート組成物を3本ロールで均一に混合してそれぞれ「ロイコ染料インキ」及び「顕色インキ」を得た。次いで両者を1:1の割合で均一に混合し本発明のマーキング組成物を得た。これを鉄※

※板上にバーコーターで20μmに塗装して、高圧水銀灯で紫外線照射して硬化させ試験片を得た。

【0020】実施例2

「ロイコ染料インキ」

エポキシアクリレート (KAYARAD R-011 日本化薬製)	60部
トリアクリレート (KAYARAD TMPTA 日本化薬製)	40部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	3部
2, 4-ジエチルチオキサントン	0.3部
1, 4-ジメトキシベンゼン	0.3部
3, 3-ジエチルアミノ-7-フルオロアニリノフルオラン	30部
流動調節剤 (「モダフロー」)	1部

【0021】

「顕色インキ」

エポキシアクリレート (KAYARAD R-011 日本化薬製)	60部
トリアクリレート (KAYARAD TMPTA 日本化薬製)	40部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	3部
2, 4-ジエチルチオキサントン	0.3部
1, 4-ジメトキシベンゼン	0.3部

7

8

4, 4'-スルフォニルジフェノール  
流動調節剤(「モダフロー」)

30部  
1部

【0022】上記配合のアクリレート組成物を3本ロールで均一に混合してそれぞれ「ロイコ染料インキ」及び「顕色インキ」を得た。次いで両者を1:1の割合で均一に混合し本発明のマーキング組成物を得た。これを鉄\*

\*板上にバーコーターで20 $\mu$ mに塗装して、高圧水銀灯で紫外線照射して硬化させ試験片を得た。

【0023】実施例3

「ロイコ染料インキ」

エポキシアクリレート(KAYARAD R-011 日本化薬製) 70部  
モノアクリレート(KAYARAD 2-HEMA 日本化薬製) 30部  
2-エチルアントラキノン 2部  
1, 4-ジメトキシベンゼン 0.3部  
3, 3'-ジエチルアミノ-7-フルオロアニリノフルオラン 20部  
流動調節剤(「モダフロー」) 1部  
ジアリルフタレート樹脂 5部

【0024】

「顕色インキ」

エポキシアクリレート(KAYARAD R-011 日本化薬製) 70部  
モノアクリレート(KAYARAD 2-HEMA 日本化薬製) 30部  
2-エチルアントラキノン 2部  
1, 4-ジメトキシベンゼン 0.3部  
4, 4'-イソプロピリデンジフェノール 20部  
流動調節剤(「モダフロー」) 1部  
ジアリルフタレート樹脂 5部

【0025】上記配合のアクリレート組成物を3本ロールで均一に混合してそれぞれ「ロイコ染料インキ」及び「顕色インキ」を得た。次いで両者を1:2の割合で均一に混合し本発明のマーキング組成物を得た。これを鉄※

※板上にバーコーターで20 $\mu$ mに塗装して、高圧水銀灯で紫外線照射して硬化させ試験片を得た。

【0026】実施例4

「ロイコ染料インキ」

エポキシアクリレート(KAYARAD R-011 日本化薬製) 60部  
トリアクリレート(KAYARAD TMPTA 日本化薬製) 40部  
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3部  
2, 4-ジエチルチオキサントン 0.3部  
1, 4-ジメトキシベンゼン 0.3部  
3, 3'-ジエチルアミノ-7-フルオロアニリノフルオラン 30部  
流動調節剤(「モダフロー」) 1部

【0027】

「顕色インキ」

エポキシアクリレート(KAYARAD R-011 日本化薬製) 60部  
トリアクリレート(KAYARAD TMPTA 日本化薬製) 40部  
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3部  
2, 4-ジエチルチオキサントン 0.3部  
1, 4-ジメトキシベンゼン 0.3部  
ビス-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン 30部  
流動調節剤(「モダフロー」) 1部

【0028】上記配合のアクリレート組成物を3本ロールで均一に混合してそれぞれ「ロイコ染料インキ」及び「顕色インキ」を得た。次いで両者を1:1の割合で均一に混合し本発明のマーキング組成物を得た。これを鉄★

★板上にバーコーターで20 $\mu$ mに塗装して、高圧水銀灯で紫外線照射して硬化させ試験片を得た。

【0029】比較例1

「ロイコ染料インキ」

エポキシアクリレート(KAYARAD R-011 日本化薬製) 60部

9	10
トリアクリレート (KAYARAD TMPTA 日本化薬製)	40部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	3部
2, 4-ジエチルチオキサントン	0.3部
1, 4-ジメトキシベンゼン	0.3部
3, 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	30部
流動調節剤 (「モダフロー」)	1部

## 【0030】

## 「顕色インキ」

エポキシアクリレート (KAYARAD R-011 日本化薬製)	60部
トリアクリレート (KAYARAD TMPTA 日本化薬製)	40部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	3部
2, 4-ジエチルチオキサントン	0.3部
1, 4-ジメトキシベンゼン	0.3部
ビス-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン	30部
流動調節剤 (「モダフロー」)	1部

【0031】上記配合のアクリレート組成物を3本ロールで均一に混合してそれぞれ「ロイコ染料インキ」及び「顕色インキ」を得た。次いで両者を1:1の割合で均一に混合しマーキング組成物を得た。これを鉄板上にバーコーターで20 $\mu$ mに塗装して、高圧水銀灯で紫外線

20す。  
\*らの試験片にパルス型炭酸ガスレーザー (レーザーテックニクス製、BLAZAR6000 エネルギー密度3J/cm<sup>2</sup>) を用いて、レーザーを照射して黒色マークを施し、その鮮明性及び品質を評価した。下表に結果を示す。

## 【0033】

## 【表1】

## 【0032】性能の試験結果

実施例1~4、及び比較例1で得た試験片を用い、それ\*

## 性能試験の結果

	地カブリ	発色濃度	鮮明性	耐水性	耐可塑剤性
実施例1	0.13	1.30	○	1.30	1.29
実施例2	0.13	1.25	○	1.27	1.25
実施例3	0.13	1.23	○	1.20	1.21
実施例4	0.11	1.22	○	1.20	1.20
比較例1	0.60	1.31	×	1.30	1.29

【0034】1) 地カブリ : 硬化後の試験片をマクベス反射濃度計RD-914型で測定した発色濃度値

2) 発色濃度 : 試験片のマーキング部分をマクベス反射濃度計RD-914型で測定した発色濃度値

3) 鮮明性 : マークの読み易さを目視判定。○: 鮮明性良 ×: 鮮明性不良一般的には地カブリが小さく発色濃度が高いほど鮮明性に優れる。

4) 耐水性 : マーキングした試験片を室温で水道水中に72時間浸漬した後マーク部を上記マクベス反射濃度\*

※度計で測定した発色濃度値

5) 耐可塑剤性: マーキングした試験片をPVCラップフィルムで両面よりサンドイッチし、300gr/cm<sup>2</sup>の加重下40℃で15時間放置した後マーク部を上記マクベス反射濃度計で測定した発色濃度値

## 【0035】

【発明の効果】地カブリが小さく、レーザー光の照射により鮮明な黒色に発色し、且つ、堅牢性に優れるマーキング組成物が得られた。



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the marking constituent for [ which can give a clear mark to the front face of the fabricated ingredient by the exposure of a laser beam ] making clear black color the stamp section substantially.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, it is carried out by the approach of printing alphabetic characters and notations, such as a manufacture name, a goods name, the date of manufacture, and a lot number, using marking ink in carrying out marking to front faces, such as a cap of various containers, such as housing of electrical parts, such as electronic parts, such as IC, a resistor, a capacitor, and an inductor, a relay, SUWITCHI, a connector, and a printed circuit board, and an electric product, autoparts, a machine part, a cable a sheet, a package sheet, a card, a label, food, or drugs, and containers. This approach has problems, such as the cost high, further in maintenance of that the process to desiccation from printing in ink takes long duration, the difficulty of marking to detailed components, and printing quality, and the complicatedness of management, and that rationalization is desired.

[0003] In order to rationalize marking recently, direct laser light is irradiated on front faces, such as components, and the laser marking approach which etches surface [ a part of ] by the pyrolysis or evaporation, and carries out marking came to be performed. However, in this marking approach, since there are various quality of the materials of the components by which marking should be carried out, it has the trouble of clear marking not being performed if it depends on the quality of the material, or being hard to color vividly in the case of the colored ingredient (marking).

[0004] In order to solve the above-mentioned trouble, although marking, such as an electron, an electrical part, housing, and a package, is performed, the approach of carrying out marking by the back laser light applied the ultraviolet curing ink in which laser marking is possible, and the front face was made to harden is taken. This approach can be managed with a short-time process, and has the advantage that marking possible [ marking to a detailed article ] and good is obtained. However, if it depends on what carries out marking, the oil after marking adheres, but when the commercial ink for ultraviolet curing mold laser marking is used, it has the fault that the obtained mark will disappear. Furthermore, in the case of colored and the ink which colors black especially, heavy-metal content compounds, such as lead, have been conventionally used as a color coupler with laser, but there are a problem of the environmental pollution by heavy metal and a problem that a mark is not clear. Although the system using the leuco color and developer which are known as a charge of thermal recording material can be considered as what is colored black without using the heavy metal which produces environmental pollution, when the system using an above-mentioned leuco color and an above-mentioned developer is applied to an ultraviolet curing ink, since a leuco color dissolves in ultraviolet-rays hardenability resin, before coloring, it has the fault of already coloring (it being called ground fogging).

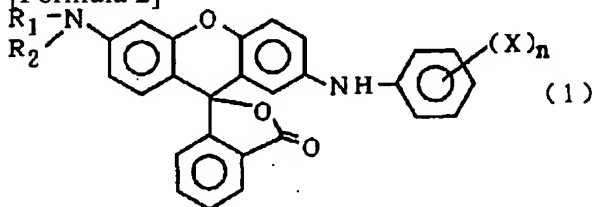
[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the laser marking method using an ultraviolet curing ink, the marking constituent which the system using a leuco color and a developer does not have ground fogging, either, and colored to clear black, and was excellent in fastness is called for.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons result in this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that a technical problem which was described above should be solved. That is, this invention is a marking constituent [0007] which contains the leuco color and developer which are shown to ultraviolet-rays hardenability resin and this ultraviolet-rays hardenability resin by 5 - 50% of the weight of the formula (1) as an indispensable component.

[Formula 2]



[0008] (The inside R1 of a formula (1) and R2 express a methyl group or an ethyl group, and X expresses a fluorine or chlorine.) n expresses the integer of 0-2. It provides.

[0009] It explains to a detail per marking constituent of this invention. Although any will be sufficient and the resin of a radical polymerization mold or a cationic polymerization mold will be mentioned as the example if it is resin which can be hardened by ultraviolet rays as ultraviolet-rays hardenability resin used by this invention As radical polymerization mold resin, among those, various acrylate monomers, Oligomer and a polyether system, an unsaturated polyester system, an epoxy system, As cationic polymerization mold resin, although the various epoxy resins of an aliphatic series system, alicyclic, and an aromatic series system are used, the various acrylate monomers of an urethane system, a polybutadiene system, a polyacetal system, and a polyester / urethane system and oligomer again Especially desirable things are the acrylate of univalent and polyhydric alcohol, epoxy resin system acrylate, an urethane system acrylate monomer, and its oligomer. In the marking constituent of this invention, use of a photoinitiator is desirable because of hardening, and well-known photoinitiators, such as an aromatic series diazo nium salt, an aromatic series halo nium salt, an aromatic series sulfo nium salt, and a metallocene compound, are used for radical polymerization mold resin for well-known photoinitiators, such as a thioxan ton system, an anthraquinone system, an acetophenone system, a benzoin ether system, and a benzophenone system, as such an initiator again at cationic polymerization mold resin. These photoinitiators may be used independently, or may mix and use two or more sorts. Moreover, when the resin of a cationic polymerization mold is used in hardening, in order to make hardening still more perfect, it is the range of 80-170 degrees C, and it is desirable to heat in 100-150 degrees C preferably especially. Although heating time changes with the temperature, it is usually for 5 - 30 minutes.

[0010] As an example of a leuco color expressed with the formula (1) used by this invention, 3-diethylamino-7-o-fluoro anilino fluoran, 3-dimethylamino-7-o-fluoro anilino fluoran, 3-diethylamino-7-p-fluoro anilino fluoran, 3-dimethylamino-7-p-fluoro anilino fluoran, 3-diethylamino-7-o-chloroanilino fluorane, 3-diethylamino-7-p-chloroanilino fluorane, 3 - Diethylamino-7-p-chloro-o-fluoro anilino fluoran, 3-dimethylamino-7-p-fluoro-o-chloroanilino fluorane, Although 3-diethylamino-7-2', 4'-dichloroanilino fluoran, etc. are mentioned, especially a desirable thing 3-diethylamino-7-o-fluoro anilino fluoran, They are 3-dimethylamino-7-o-fluoro anilino fluoran, 3-diethylamino-7-o-chloroanilino fluorane, and 3-diethylamino-7-p-chloroanilino fluorane. Since these fluoran compounds have the small solubility to ultraviolet-rays hardenability resin, they cannot produce ground fogging easily. The amount used is usually 7 - 45 % of the weight especially preferably five to 50% of the weight to ultraviolet-rays hardenability resin. At 5 or less % of the weight, a clear mark is not obtained, but there is no difference in the clear nature of a mark at 50 % of the weight or more, and it is useless in cost.

[0011] As an example of the developer which it is used and is sold at this invention, 4 and 4'-sulfonyldiphenol, Screw-(3-allyl compound-4-hydroxyphenyl) sulfone, 2, 2', 6, 6'-tetramethyl - 4 4'-sulfonyldiphenol, 2, 2', 6, 6'-tetrabromo - 4 4'-sulfonyldiphenol, 4 and 4'-isopropylidene diphenol, screw-(p-hydroxyphenyl) methane, 1 and 1-screw -(p-hydroxyphenyl)- Bisphenols, such as a cyclohexane Mono-phenols, such as p-octyl phenol, p-phenylphenol, and 4-(4'-isopropoxy phenyl) sulfonyl phenol, Para-hydroxybenzoic-acid benzyl, a 4-hydroxy dimethyl phthalate, Although the polyvalent metallic salt is mentioned in an aromatic-carboxylic-acid derivative and carboxylic acids, such as 5-hydroxy diethyl isophthalate, 3, a 5-G tert-butyl salicylic acid, a salicylic acid, and beta-hydroxy naphthalene carboxylic-acid benzyl They are bisphenols especially preferably. Although the amount used to the leuco color of a developer is 30 - 300 % of the weight to a leuco color, its 50 - 200 % of the weight is desirable.

[0012] Other additives etc. can be added to the laser marking constituent of this invention if needed. The ingredient used as an example of the additive of others which can be used by coating of ultraviolet-rays hardenability resin, such as a bulking agent besides the sensitizer for raising coloring sensibility, a coloring agent, a dispersant, a flow modifier, a release agent, a flame retarder, lubricant, light stabilizer, and an anti-oxidant, is mentioned.

[0013] As a sensitizer, for example, higher-fatty-acid amides, such as octadecanamide, yellow bees wax, Vegetable waxes, such as animal waxes, such as a shellac low, and carnauba wax Mineral waxes, such as a montan wax, paraffin wax, a petroleum wax, Higher-fatty-acid ester, chlorinated paraffin, synthetic paraffin, and acetoacetanilides Diphenylamines, carbazoles, fatty-acid anilides, dimethyl terephthalate, Sulfonic acid amides, such as carboxylate, such as diphenyl phthalate, and a benzenesulfonic acid anilide Sulfonate, such as para-toluenesulfonic-acid phenoxy ethyl ester and benzenesulfonic acid phenyl ester Diphenyl sulfones, such as screw-(4-allyloxy phenyl) sulfone and screw-(4-pentyl phenyl) sulfone Diketone compounds, such as urea derivatives, such as naphthol derivatives, such as 1-benzyloxy naphthalene and 2-benzoyloxy naphthalene, and N-stearyl urea, 4-acetyl acetophenone, the OKUTA decane -2, and 17-dione, are used.

[0014] As a bulking agent which can be used by this invention, organic system bulking agents, such as inorganic bulking agents, such as carbonic acid calcium, a silica, an alumina, a mica, silicic acid calcium, clay, talc, glass fiber, and a carbon fiber, and polyethylene, a polyamide, an epoxy resin, and guanamine resin, are mentioned. Carbon black, phthalocyanine, azo, JISUAZO, Quinacridone, anthraquinone, flavanthrone, and peri non, moreover, as an example of the coloring agent which can be used, inorganic pigments, such as perylene, dioxazine, condensation azo, azomethine or the various organic system coloring matter of a methine system, titanium oxide, a lead sulfate, a zinc oxide, iron black, chrome yellow, zinc yellow, Chrome Vermilion, red ocher, cobalt purple, ultramarine blue, Berlin blue, chrome green, and cobalt green, are mentioned.

[0015] The marking constituent of this invention accepts ultraviolet-rays hardenability resin, a leuco color, and the need. A sensitizer, A bulking agent, a coloring agent, a dispersant, a flow modifier, a release agent, a flame retarder, lubricant, light stabilizer, "Leuco color ink" and ultraviolet-rays hardenability resin which mixed the antioxidant etc. at the temperature of 15-30 degrees C preferably using churning equipments, such as 3 rolls, and were prepared, A developer and the need are accepted. A sensitizer, a bulking agent, a coloring agent, a dispersant, a flow modifier, It consists of the "development ink" which mixed preferably a release agent, a flame retarder, lubricant, light stabilizer, an antioxidant, etc. at the temperature of 5-30 degrees C using churning equipments, such as 3 rolls, and was prepared, both are mixed to homogeneity at the time of use, and use is presented.

[0016] It applies to the base material which should paint the marking constituent of this invention (applied so that the thickness after hardening may usually be set to 10-100 micrometers), and after hardening, black marking of clear contrast is obtained by irradiating carbon-dioxide-laser light, YAG laser light, excimer laser light, etc. on the front face of this paint object. In the case of for example, pulse mold carbon dioxide laser, as an exposure of laser light, it is 0.5 - 6 J/cm<sup>2</sup>. An exposure is adopted. The marking constituent of this invention is used for displaying a manufacture name, a contents display, the date of manufacture, a batch number, etc. on front faces, such as caps of various containers, such as a

sheet, a package sheet, a card, a label, food, and medical supplies, and containers.

[0017]

[Example] Although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited only to these examples. In an example and the example of reference, the "section" means the weight section.

[0018] Example 1 "Leuco color ink"

Epoxy acrylate (KAYARAD R-011 Nippon Kayaku make) 60 section thoria chestnut rate (KAYARAD TMPTA Nippon Kayaku make) 40 section 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone The three sections 2, 4-diethyl thioxan ton The 0.3 sections 1, 4-dimethoxybenzene The 0.3 sections 3, 3-diethylamino-7-o-fluoro anilino fluoran 30 section flow modifier ("MODAFURO", a trade name, made in Monsanto Chemical) The one section [0016]

"Development ink"

Epoxy acrylate (KAYARAD R-011 Nippon Kayaku make) 60 section thoria chestnut rate (KAYARAD TMPTA Nippon Kayaku make) 40 section 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone The three sections 2, 4-diethyl thioxan ton The 0.3 sections 1, 4-dimethoxybenzene 0.3 section screw-(3-allyl compound-4-hydroxyphenyl) sulfone 30 section flow modifier "MODAFURO" The one section [0019] The acrylate constituent of the above-mentioned combination was mixed to homogeneity with 3 rolls, and "leuco color ink" and "development ink" were obtained, respectively. Subsequently, 1:1 came out comparatively, both were mixed uniformly, and the marking constituent of this invention was obtained. Painted this to 20 micrometers by the bar coating machine on the griddle, and carry out UV irradiation, it was made to harden with a high pressure mercury vapor lamp, and the test piece was obtained.

[0020] Example 2 "Leuco color ink"

Epoxy acrylate (KAYARAD R-011 Nippon Kayaku make) 60 section thoria chestnut rate (KAYARAD TMPTA Nippon Kayaku make) 40 section 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone The three sections 2, 4-diethyl thioxan ton The 0.3 sections 1, 4-dimethoxybenzene The 0.3 sections 3, 3-diethylamino-7-o-fluoro anilino fluoran 30 section flow modifier "MODAFURO" The one section [0021]

"Development ink"

Epoxy acrylate (KAYARAD R-011 Nippon Kayaku make) 60 section thoria chestnut rate (KAYARAD TMPTA Nippon Kayaku make) 40 section 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone The three sections 2, 4-diethyl thioxan ton The 0.3 sections 1, 4-dimethoxybenzene The 0.3 sections 4, 4'-sulfonyldiphenol 30 section flow modifier "MODAFURO" The one section [0022] The acrylate constituent of the above-mentioned combination was mixed to homogeneity with 3 rolls, and "leuco color ink" and "development ink" were obtained, respectively. Subsequently, 1:1 came out comparatively, both were mixed uniformly, and the marking constituent of this invention was obtained. Painted this to 20 micrometers by the bar coating machine on the griddle, and carry out UV irradiation, it was made to harden with a high pressure mercury vapor lamp, and the test piece was obtained.

[0023] Example 3 "leuco color ink"

Epoxy acrylate (KAYARAD R-011 Nippon Kayaku make) 70 section monoacrylate (KAYARAD 2-HEMA Nippon Kayaku make) 30 section 2-ethyl anthraquinone The two sections 1, 4-dimethoxybenzene The 0.3 sections 3, 3-diethylamino-7-o-fluoro anilino fluoran 20 section flow modifier "MODAFURO" 1 section diallyl phthalate resin The five sections [0024]

"Development ink"

Epoxy acrylate (KAYARAD R-011 Nippon Kayaku make) 70 section monoacrylate (KAYARAD 2-HEMA Nippon Kayaku make) 30 section 2-ethyl anthraquinone The two sections 1, 4-dimethoxybenzene The 0.3 sections 4, 4'-isopropylidene diphenol 20 section flow modifier ("MODAFURO") 1 section diallyl phthalate resin The five sections [0025] The acrylate constituent of the above-mentioned combination was mixed to homogeneity with 3 rolls, and "leuco color ink" and "development ink" were obtained, respectively. Subsequently, 1:2 came out comparatively, both were mixed uniformly, and the marking constituent of this invention was obtained. Painted this to 20 micrometers by the bar coating machine on the griddle, and carry out UV irradiation, it was made to harden with a high pressure mercury vapor lamp, and the test piece was obtained.

[0026] Example 4 "Leuco color ink"

Epoxy acrylate (KAYARAD R-011 Nippon Kayaku make) 60 section thoria chestnut rate (KAYARAD TMPTA Nippon Kayaku make) 40 section 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone The three sections 2, 4-diethyl thioxan ton The 0.3 sections 1, 4-dimethoxybenzene The 0.3 sections 3, 3-diethylamino-7-o-chloroanilino fluorane 30 section flow modifier "MODAFURO" The one section [0027]

"Development ink"

Epoxy acrylate (KAYARAD R-011 Nippon Kayaku make) 60 section thoria chestnut rate (KAYARAD TMPTA Nippon Kayaku make) 40 section 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone The three sections 2, 4-diethyl thioxan ton The 0.3 sections 1, 4-dimethoxybenzene 0.3 section screw-(3-allyl compound-4-hydroxyphenyl) sulfone 30 section flow modifier "MODAFURO" The one section [0028] The acrylate constituent of the above-mentioned combination was mixed to homogeneity with 3 rolls, and "leuco color ink" and "development ink" were obtained, respectively. Subsequently, 1:1 came out comparatively, both were mixed uniformly, and the marking constituent of this invention was obtained. Painted this to 20 micrometers by the bar coating machine on the griddle, and carry out UV irradiation, it was made to harden with a high pressure mercury vapor lamp, and the test piece was obtained.

[0029] Example 1 of a comparison "Leuco color ink"

Epoxy acrylate (KAYARAD R-011 Nippon Kayaku make) 60 section thoria chestnut rate (KAYARAD TMPTA Nippon Kayaku make) 40 section 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone The three sections 2, 4-diethyl thioxan ton The 0.3 sections 1, 4-dimethoxybenzene The 0.3 sections 3, 3-dibutylamino-6-methyl-7-anilino fluoran 30 section flow modifier "MODAFURO" The one section [0030]

"Development ink"

Epoxy acrylate (KAYARAD R-011 Nippon Kayaku make) 60 section thoria chestnut rate (KAYARAD TMPTA Nippon Kayaku make) 40 section 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone The three sections 2, 4-diethyl thioxan ton The 0.3 sections 1, 4-dimethoxybenzene 0.3 section screw-(3-allyl compound-4-hydroxyphenyl) sulfone 30 section flow modifier "MODAFURO" The one section [0031] The acrylate constituent of the above-mentioned combination was mixed to homogeneity with 3 rolls, and "leuco color ink" and "development ink" were obtained, respectively. Subsequently, 1:1 came out comparatively, both were mixed uniformly, and the marking constituent was obtained. Painted this to 20 micrometers by the bar coating machine on the griddle, and carry out UV irradiation, it was made to harden with a high pressure mercury vapor lamp, and the test piece was obtained.

[0032] Using the test piece obtained in the test-result examples 1-4 and the example 1 of a comparison of the engine performance, pulse mold carbon dioxide laser (the product made from laser technics and BLAZAR6000 energy density 3J/cm<sup>2</sup>) was used for those test pieces, laser was irradiated, the black mark was given, and the clear nature and quality were evaluated. A result is shown in the following table.

[0033]

[Table 1]

Result of a performance test Ground fogging Coloring concentration Clear nature Water resisting property Plasticizer-proof nature example 1 0.13 1.30 O 1.30 1.29 examples 2 0.13 1.25 O Example of 1.27 1.25 example 3 0.13 1.23 O 1.20 1.21 example 4 0.11 1.22 O 1.20 1.20 comparison 1 0.60 1.31 x 1.30 1.29 [0034] 1) Ground fogging : Coloring concentration value 2 coloring concentration which

measured the test piece after hardening with Macbeth reflection density meter RD-914 mold : Coloring concentration value 3 clear nature which measured the marking part of a test piece with Macbeth reflection density meter RD-914 mold : It is a visual judgment about the ease of reading of a mark. O : clear \*\*\*\* x: Excel in clear nature, so that ground fogging is small and coloring concentration is high badly [ clear nature ] generally.

4) Water resisting property : Plasticizer [-proof / coloring concentration value 5 ] nature which measured the mark section with the above-mentioned Macbeth reflection-density plan after the test piece which carried out marking was immersed into tap water at the room temperature for 72 hours: Sandwich the test piece which carried out marking from both sides with a PVC wrap film, and it is 300 gr/cm<sup>2</sup>. Coloring concentration value which measured the mark section with the above-mentioned Macbeth

reflection density plan after leaving it at 40 degrees C under a load for 15 hours [0035]  
[Effect of the Invention] Ground fogging was small and the clear marking constituent which colors black and is excellent in robustness was obtained by the exposure of laser light.

---

[Translation done.]